

Martensitic chromium@ steel - has good wear resistance and high temp. tensile strength, used in building parts

Publication number: DE4212966 (A1)

Publication date: 1993-10-21

Inventor(s): STEIN GERALD [DE]; MENZEL JOACHIM [DE]; LUEG JOACHIM [DE]; BERNS HANS [DE]

Applicant(s): VER SCHMIEDEWERKE GMBH [DE]

Classification:


- international: C22C38/00; C22C38/46; C22C38/00; C22C38/46; (IPC1-7): C22C38/18

- European: C22C38/00B; C22C38/46


Application number: DE19924212966 19920418


Priority number(s): DE19924212966 19920418


Also published as:


 DE4212966 (C2)

Cited documents:

 DE1195499 (C)

 DE959681 (C)

 DE865604 (C)

 FR1140573 (A)

Abstract of DE 4212966 (A1)

Martensitic Cr-steel consists of a wt.%:- 0.005-0.5 C; 0.2-2.0 Si; max. 1.0 Mn; max. 0.025 P; max 0.025 S; 14-18 Cr; 0.5-3 Mo; 0.5-3 W; 0.3-2 Ni; 0.2-1.0 N; 0.2-1.0 V; max. 0.5 Nb and/or Ti; max. 0.01 B; balance Fe and usual impurities. The ratio of C:N is 0.4-0.8 and (C+N):V is 1.5-2.5. After hot working the steel is air cooled before being heated to 950-1200 deg.C and then rapidly quenched in oil or water to below the martensite forming temp. Finally it is tempered at 500-650 deg.C before being air cooled to room temp. USE/ADVANTAGE - In building parts. Steel has high tensile strength of above 1800 MPa at room temp., high strength of above 1000 MPa at 500 deg.C and excellent corrosion resistance esp. in acids and/or chloride solutions. Also has the necessary wear resistance with a hardness of 40 HRC.

~~~~~  
Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

Description of DE4212966

[Print](#)

[Copy](#)

[Contact Us](#)

[Close](#)

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

The invention relates to a martensitic chrome-plated steel good by an heat treatment (hard one and starting) on high strength and hardness as well as its use for components, which must exhibit a heat resistance of at least 1000 MPa as well as an hardness of at least 40 HRC at customs temperatures within the range of 500 DEG C with high wear and corrosion resistance.

Heat resistant steels become everywhere used, where components or plants are with higher temperatures (until 600 DEG C) mechanical stresses exposed. Examples for this are thermal power stations to the generation of electric energy, gas turbines and aero engines, chemical plants as well as industrial furnaces. With the construction fitted more so become not only sheets and tubes, but also forgings, like shafts, spindles, gears, screws, bolts, screws and such a thing in large amounts processed.

There in all plants operated with higher temperatures the materials with gaseous, liquid or solid mediums in Kont stand, must be them opposite reactions with them, in particular against corrosion procedures and/or abrasion procedures stable.

The requirement after high strength, in particular heat resistance, in compound with high corrosion resistance and wear-resisting quality, raised from the plant farmers, becomes only conditional satisfied of the so far used heat resistant steels.

The so called martensitic stainless steels on chrome carbon base with chrome contents within the range of 12-20 Gew. - % and carbon content to 1 Gew. - %, so the steels X 45 CrMoV 15 (material NR. 1.4116 in accordance with DE-technical book "pig iron for steelmaking purposes list", 7b edition, 1981, publishing house pig iron for steelmaking purposes ltd., Duesseldorf), X 36 CrMo 17 (material NR. 1.2316), X 90 CrMoV 18 (material NR. 1.4112) and X 89 CrMoV 18 1 (material NR. 1.3549) is by an heat treatment (hard one and starting) on a martensitic structure with mechanical properties from 900 to 1600 MPa (measured with room temperature) good and exhibits also for most Anwendungsfäl sufficient warm strengtheningnesses from 300 to 600 MPa.

When starting from the hardened state formed the martensite to purposes of the firmness and tenacity increase however chrome-rich carbides (CR, Fe) separate themselves 23C6, whereby the matrix loses by the lowered effective chromium content at corrosion resistance. From this reasons are the above mentioned. martensitic steels only for applications with small subjection to corrosion (in chemical neutral solutions) suitable (see in addition DE technical book "materials technology of the conventional steels", part 2, 1977, sides 170-175, publishing house pig iron for steelmaking purposes ltd., Duesseldorf). In acidic and/or chlorine ions contained corrosive mediums are not more insertable them.

Same one applies to the so called elimination-hardenable martensitic and/or. austenitic-martensitic stainless steels of the base of the steel grades X 5 CrNiAl 17 7 and X 12 CrNiMoN 16 4 (austenitic-martensitic) as well as the cupreous steels X 5 CrNiCuNb 17 4 or also X 5 CrNiCuNb 15 5 and a titanhaltigen 17/7-Chrom-Nickel-Stahl (martensitic).

These steels, the all low carbon contents @ 0.12 Gew. - % C exhibit, are with reference to its contents of chromium and nickel so composite that they exhibit a to a large extent martensitic structure, which can become by a subsequent "aged-and-welded treatment" with 500 to 700 DEG C cured in the solution-glowed and quenched state. With this cure tensile strength values to 2000 MPa (room temperature) become achieved. The heat resistance can amount to (with T = 500 DEG C) depending upon alloy composition and hardening treatment to 1000 MPa. Since the cure is based on h strength apart from the elimination intermetallic phases on base never-cu-aluminium-Ti mainly also on the elimination of chromium carbides, whereby the matrix on for the corrosion resistance effective chromium content depleted, also the elimination-hardenable stainless steels are in their application on subjections to corrosion with uniform flat erosion limited, are z. B. not when material for subject-matters more useful, which become used into chloridhaltige mediums, where they are endangered by pitting corrosion (see in addition above mentioned. DE-technical book "materials technology. . . ", Sides 176-182).

Both with the good and with the elimination-hardenable stainless steels an addition up to 1 Gew is for the increase of the heat resistance values. - % vanadium possible, in order to use the firmness-increasing effect of secondary excreted vanadium carbides.

Like performed, both the good and the elimination-hardenable stainless chrome steel are not suitable for application companies with high corrosive stress. For such applications must be fallen back therefore to very expensive with high nickel, cobalt and molybdenum-maintained of alloyed full-austenitic steels corrosion resistant.

With such in the structure convertible austenitic steels however very high mechanical properties to 2000 MPa are not more achievable only by a deformation at low temperatures with high strains. Since such a firmness-increasing

deformation at low temperatures must normally take place before the processing of the steels to the final product, is a cold working on sheet metal and/or. Flat products and relatively small staff and wire cross sections limited, contrary to the good martensitic and/or. elimination-hardenable steels, those in the annealed state in all sectional shapes worked to become to be able and only thereafter by a remuneration and/or. Aged-and-welded treatment their performance characteristics, in particular high mechanical properties obtained.

⌘ top

However also thicker cross sections leave themselves by a so called "warm cold working", D. h. by one warm-deform with comparatively low transformation temperatures below the recrystallisation temperature, approximately around 800 DEG C, on higher strength treat. The mechanical properties achievable thereby are however limited on at the most 1200 MPa (measured with room temperature).

The use of cold worked austenitic steels is beyond that limited on temperatures to 300 DEG C, since with high temperatures by using recrystallisation and recovery procedures the effect of the deformation at low temperatures is waived.

Newer requirements the plant farmer after heat resistant subject-matters, in particular such with larger cross sections, like shafts, turbine blades, spindles, gears, bolts, screws and such a thing as well as injection moulds and tools for the plastic and metalworking with high strength with room temperature (> 1800 MPa), high heat resistance (for z. B. T = 500 DEG C tensile strength of at least 1000 MPa) in compound with high corrosion resistance, in particular opposite sulfuric acid, hydrochloric acid and chloridhaltigen solutions, are not fulfillable with today known steels.

From the applicant is high-strength a aufgestickter on martensitic structures good steel on the base 0.1 to 0.8 Gew. - % carbon, 10 to 20 Gew. - % chromium, 0.5 to 4 Gew. - % molybdenum as well as 0.2 to 0.7 Gew. - % nitrogen developed the corresponding DE-PS 39 01 470, the tensile strength values > 1800 MPa at yield strength values > And exhibits an excellent corrosion resistance exhibits 1300 MPa (measured with room temperature), thus resistance against sulfuric acid and hydrochloric acid. Its heat resistance values do not achieve however the initially mentioned defaults the plant farmer. The heat resistance amounts to (measured with z. B. 500 DEG C) only 800 to 900 MPa.

This steel becomes used therefore only as material corrosion resistant for so called cold work tools, which used with room temperature or light elevated temperatures become the moulding of workpieces.

On the basis of this state of the art it is object of the invention, a good martensitic chrome-plated steel too creates the high tensile strength with room temperature (> 1800 MPa) with high heat resistance (> 1000 MPa with 500 DEG C) and for excellent corrosion resistance, in particular in acidic and/or chloridhaltigen mediums, connects. Beyond that this steel should exhibit also the wear-resisting quality necessary for certain applications with an hardness of large 40 HRC (Rockwell).

Dissolved one becomes this object by a martensitic chrome-plated steel of the subsequent composition (all indications in Gew. - %):

<tb>< TABLE> Columns=2>

<tb> carbon< September> 0.005-0.50%

<tb> silicon< September> 0.20-2.0%

<tb> manganese< September> max. 1,0%

<tb> phosphorus< September> max. 0,025%

<tb> sulphurs< September> max. 0,025%

<tb> chromium< September> 14.0-18.0%

<tb> molybdenum< September> 0.5-3.0%

<tb> tungsten< September> 0.5-3.0%

<tb> nickels< September> 0.3-2.0%

<tb> nitrogen< September> 0.20-1.0%

<tb> vanadium< September> 0.2-1.0%

<tb> niobium and/or titanium< September> max. 0,5%

<tb> borons< September> max. 0,01%

<tb>< /TABLE> remainder iron and conventional erschmelzungsbedingte impurities.

After a preferable embodiment are provided thereby the subsequent alloy conditions:

Carbon: Nitrogen = 0.4 to 0,8

(Carbon + nitrogen): Vanadium = 1.5 to 2,5.

The use of the steel according to invention for subject-matters, which must exhibit a strength of at least 1800 MPa with room temperature and with a temperature of 500 DEG C a heat resistance of at least 1000 MPa, the steel becomes after a hard forming first at air cooled, subsequent on hardened by atue of 950 to 1200 DEG C heated (= austenitisiert), then accelerated on temperatures below the martensite education temperature cooled (z. B. by deterring in oil and/or. Water) and subsequent after a starter treatment with 500 to 650 DEG C at air on room temperature cooled.

The steel according to invention has beside a good corrosion resistance, related to the use in acidic and/or chloridhaltigen mediums, under chrome contents from 14 to 18 Gew. - %, molybdenum contents from 0,5 to 3.0 Gew. - % as well as tungsten contents from 0,5 to 3.0 Gew. - % good strength properties, in particular with temperatures to 500 DEG C, by analysis in accordance with intended contents of carbon, nitrogen and vanadium: The tuned ratio of the carbon content to the nitrogen content affects itself on the one hand and on the other hand the ratio of the sum of carbon and nitrogen contents to the vanadium content in the predetermined boundaries particularly favorable. These tuned ratios are also the cause for the fact that the steel according to invention beside the properties specified already exhibits also good properties regarding the wear-resisting quality.

With the hard one of the steel according to invention by deterring from the austenitizing temperature a martensitic basic structure develops. In this martensitic structure are uniform distribute primary coarse eliminations of vanadium and niobium-rich Karbonitriden excreted. This Karbonitride affects not only favorable the increased strength, but

involve because of its hardness also an increase of the wear resistance increased in relation to the martensitic basic structure.

With that the cure subsequent starter treatment vanadium of nitrides separates and/or in the martensitic matrix fine distributed secondary chromium/. Karbonitride out, which exhibit a far higher thermal stability in relation to the eliminations of carbides with the heat resistant chrome steel initially specified. They separate themselves part-coherent to the matrix lattice, solidify thereby the basic material and offer due to a growth rate smaller opposite carbides with thermal stress egg higher resistance against transfer movements (creep) and lead thus to a higher heat resistance according to invention of the steel opposite the conventional heat resistant steels.

The resistance against transfer movements and thus the heat resistance can by addition of niobium and/or titanium in maintained ones to 0.5 Gew. - % still additional by storage of niobium and/or. Titanium in the chromium/vanadium nitrides and/or. Karbonitride increased become. Boron in amounts to 0.01 Gew. - % supported this effect.

Contrary to the secondary elimination of chromium carbides with the conventional heat resistant steels the corrosion resistance becomes hardly impaired with the elimination of secondary chrome nitrides with the steel according to invention. In with nitrogen alloy steel of secondary excreted chrome nitrides according to invention significant fewer chromia tie opposite chromium carbides. Thus according to invention the nitride hard phases of the type CrN, observed in the nitrogen-alloyed steel, consist of approximately 80% chromium, carbide hard phases z. B. from the type Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, like them in heat resistant steels hardening over carbide eliminations observed become, out approx. 95% chromium.

The contents of silicon and manganese serve deoxidation purposes with the Erschmelzung and lie in the frame conventional for CR-alloyed steels.

Nickel in the indicated maintained ones of 0,3-2,0 Gew. - serves % the improvement of the Durchhärbarkeit, in particular with thicker cross section from the steel according to invention manufactured articles.

The steel according to invention creates for the first time the possibility, much high strength in the range of the so called secondary hard maximum (D. h. to adjust after to an hard one the subsequent starter treatment), without the started steel loses substantial at corrosion resistance. It satisfied thereby all requirements after high strength (> 1800 MPa) in compound with an high heat resistance (with T = 500 DEG C tensile strength > 1000 MPa). It is beyond that extremely corrosion resistant and satisfied also with reference to the wear resistance the requirements placed against such steels.

That characteristic profile managing specified of the steel according to invention can become targeted varied. Becomes particularly one high corrosion resistance required, z. B. in chloridhaltigen mediums, the carbon content becomes set on a smaller value. If it depends more on highest strength and an high wear resistance, the carbon content in the upper portion to 0.5 Gew can. - % lie.

In the following the steel according to invention becomes more near explained on the basis examples, in which the characteristic profile of the steel according to invention is confronted to the characteristic profile by conventional heat resistant steels:

Compared ones become two steels according to invention A and B with the known steel X 45 CrMoV 15 (C) as well as the cold work steel 12 30 CrMo 15 (D; Analysis corresponding DE-PS 39 01 470).

In table 1 are the chemical compositions of the steels A to D listed.

Table 1  
EMI9.1

Fig. 1 points to the identification of the corrosion resistance current density potential curves of the compared with one another steels A to D in diluted sulfuric acid (1-n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 23 DEG C) as electrolyte. All steels were started after a cure with 1050 DEG C with a temperature of 600 DEG C. As measure for the "Passivität", D. h. , the potential range with the lowest in each case current density is to be regarded to the corrosion resistance. The current densities give a reference value for the rate of the corrosive action (see in addition also DE-technical book "handbook the special steel customer", ribbon 1, S. 745-749, publishing house pig iron for steelmaking purposes Ltd., Duesseldorf 1956). In the present instance the current density potential curves prove that the steels according to invention A and B exhibit extended passive ranges with substantial smaller current densities opposite the known steel C. Related to the nitrogen-alloyed cold work steel D the corrosion resistance of the alloys is more comparable.

In Fig. 2 is the tensile strength of the steels A, C and D with inspection temperatures of room temperature, 500 and 600 DEG C shown. By the fine, uniformly distributed vanadium excreted in steel A and/or. vanadium and niobhaltigen nitrides is its heat resistance with higher temperatures significant high than those of the conventional steel C and also the nitrogen-alloyed cold work steel D. The hardness of the steel A amounted to 51 HRC (Rockwell), those of the comparison steel C and D 50 HRC. The hardness values are not in Fig. 2 registered.

In Fig. 3 is wear resistances of the steels A, C and D opposite various minerals shown. Determined ones became these values after the pin disk experiment, whereby samples with defined load become cover-free rotary and guided over sandpapers (Flint, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC) with various grainings (80, 220). The wear resistance results from the product of material-dense, wear way and contact surface divided from the measured weight loss.

The abrasive wear resistance of the steel A is however high with that of the known steel C comparable, as that of the nitrogen-alloyed cold work steel D.

Due to the managing proven characteristic profile the steel according to invention is a preferred material to the production of articles, the one strength with room temperature of at least 1800 MPa with high heat resistance (for z. B. T = 500 DEG tensile strength of large 1000 MPa) to exhibit must, whereby a simultaneous high corrosion resistance, in particular required against sulfuric acid, is hydrochloric acid and chloridhaltige solutions.

Into considerations come in particular subject-matters with larger cross sections, like shafts, turbine blades, spindles, gears, bolts, screws and such a thing, certain to the use into thermal power stations, gas turbines and aero engines, chemical plants as well as industrial furnaces.

In addition the steel according to invention is a preferred material to the production of injection moulds for light metals or their alloys.

It is suitable furthermore as material for the production of tools, like punching stencils, for the processing of plastics metals.



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 42 12 966 A 1

51 Int. Cl. 5:  
C 22 C 38/18

21 Aktenzeichen: P 42 12 966.4  
22 Anmeldetag: 18. 4. 92  
43 Offenlegungstag: 21. 10. 93

DE 42 12 966 A 1

71 Anmelder:  
Vereinigte Schmiedewerke GmbH, 4630 Bochum, DE

74 Vertreter:  
Cohausz, W., Dipl.-Ing.; Knauf, R., Dipl.-Ing.;  
Cohausz, H., Dipl.-Ing.; Werner, D., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Redies, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Schippan, R., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Thielmann, A.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 40237 Düsseldorf

72 Erfinder:  
Stein, Gerald, 4300 Essen, DE; Menzel, Joachim,  
4300 Essen, DE; Lueg, Joachim, 4630 Bochum, DE;  
Berns, Hans, 4630 Bochum, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Martensitischer Chrom-Stahl

57 Die Erfindung betrifft einen warmfesten, korrosionsbe-  
ständigen martensitischen Chrom-Stahl, bestehend aus (An-  
gaben in Gew.-%):

Kohlenstoff 0,005-0,50

Silizium 0,20-2,0

Mangan max. 1,0

Phosphor max. 0,025

Schwefel max. 0,025

Chrom 14,0-18,0

Molybdän 0,5-3,0

Wolfram 0,5-3,0

Nickel 0,3-2,0

Stickstoff 0,20-1,0

Vanadin 0,2-1,0

Niob und/oder Titan max. 0,5

Bor max. 0,01

Rest Eisen und übliche erschmelzungsbedingte Verunrei-  
nungen.

Er ist ein geeigneter Werkstoff für Gegenstände, die bei  
Raumtemperatur eine Festigkeit von mindestens 1800 MPa  
und bei einer Temperatur von 500°C eine Warmfestigkeit  
von mindestens 1000 MPa aufweisen müssen.

DE 42 12 966 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen durch eine Wärmebehandlung (Härten und Anlassen) auf hohe Festigkeit und Härte vergütbaren martensitischen Chrom-Stahl sowie seine Verwendung für Bauteile, die bei Gebrauchstemperaturen im Bereich von 500°C eine Warmfestigkeit von mindestens 1000 MPa sowie eine Härte von mindestens 40 HRC bei hohem Verschleiß- und Korrosionswiderstand aufweisen müssen.

Warmfeste Stähle werden überall dort verwendet, wo Bauteile oder Anlagen bei höheren Temperaturen (bis 600°C) mechanischen Beanspruchungen ausgesetzt sind. Beispiele hierfür sind Wärmekraftwerke zur Erzeugung elektrischer Energie, Gasturbinen und Flugtriebwerke, Chemieanlagen sowie Industrieöfen. Beim Bau derartiger Anlagen werden nicht nur Bleche und Rohre, sondern auch Schmiedeteile, wie Wellen, Spindeln, Zahnräder, Schnecken, Bolzen, Schrauben und dergleichen in großen Mengen verarbeitet.

Da in allen bei höheren Temperaturen betriebenen Anlagen die Werkstoffe mit gasförmigen, flüssigen oder festen Medien in Kontakt stehen, müssen sie gegenüber Reaktionen mit ihnen, insbesondere gegen Korrosionsvorgänge und/oder Abrasionsvorgänge beständig sein.

Die von den Anlagenbauern erhobene Forderung nach hoher Festigkeit, insbesondere Warmfestigkeit, in Verbindung mit hoher Korrosionsbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit wird von den bislang eingesetzten warmfesten Stählen nur bedingt erfüllt.

Die sogenannten martensitischen nichtrostenden Stähle auf Chrom-Kohlenstoff-Basis mit Chrom-Gehalten im Bereich von 12–20 Gew.-% und Kohlenstoff-Gehalten bis 1 Gew.-%, so die Stähle X 45 CrMoV 15 (Werkstoff-Nr. 1.4116 gemäß DE-Fachbuch "Stahleisenliste", 7b Auflage, 1981, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf), X 36 CrMo 17 (Werkstoff-Nr. 1.2316), X 90 CrMoV 18 (Werkstoff-Nr. 1.4112) und X 89 CrMoV 18 1 (Werkstoff-Nr. 1.3549) sind zwar durch eine Wärmebehandlung (Härten und Anlassen) auf ein martensitisches Gefüge mit Festigkeitswerten von 900 bis 1600 MPa (gemessen bei Raumtemperatur) vergütbar und weisen auch für die meisten Anwendungsfälle ausreichende Warmfestigkeiten von 300 bis 600 MPa auf.

Beim Anlassen des aus dem gehärteten Zustand gebildeten Martensits zum Zwecke der Festigkeits- und Zähigkeitssteigerung scheiden sich jedoch chromreiche Karbide  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  aus, wodurch die Grundmasse durch den herabgesetzten wirksamen Chromgehalt an Korrosionswiderstand verliert. Aus diesem Grunde sind die o.g. martensitischen Stähle nur für Anwendungsfälle mit geringer Korrosionsbeanspruchung (in chemisch neutralen Lösungen) geeignet (siehe dazu DE-Fachbuch "Werkstoffkunde der gebräuchlichen Stähle", Teil 2, 1977, Seiten 170–175, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf). In sauren und/oder Chlorionen enthaltenden korrosiven Medien sind sie nicht einsetzbar.

Gleiches gilt für die sogenannten ausscheidungshärtbaren martensitischen bzw. austenitisch-martensitischen rostfreien Stähle auf der Basis der Stahlsorten X 5 CrNiAl 17 7 und X 12 CrNiMoN 16 4 (austenitisch-martensitisch) sowie die kupferhaltigen Stähle X 5 CrNiCuNb 17 4 oder auch X 5 CrNiCuNb 15 5 und einen titanhaltigen 17/7-Chrom-Nickel-Stahl (martensitisch).

Diese Stähle, die alle niedrige Kohlenstoffgehalte  $\leq 0,12$  Gew.-% C aufweisen, sind mit Bezug auf ihre Gehalte an Chrom und Nickel so zusammengesetzt, daß sie im lösungsgeglühten und abgeschreckten Zustand ein weitgehend martensitisches Gefüge aufweisen, das durch eine anschließende "Aushärtungsbehandlung" bei 500 bis 700°C ausgehärtet werden kann. Bei dieser Aushärtung werden Zugfestigkeitswerte bis 2000 MPa (Raumtemperatur) erzielt. Die Warmfestigkeit kann (bei  $T = 500^\circ\text{C}$ ) je nach Legierungszusammensetzung und Aushärtebehandlung bis 1000 MPa betragen. Da die Aushärtung auf hohe Festigkeiten neben der Ausscheidung intermetallischer Phasen auf Basis Ni–Cu–Al–Ti in erster Linie auch auf der Ausscheidung von Chrom-Karbid beruht, wodurch die Grundmasse an für die Korrosionsbeständigkeit wirksamen Chromgehalt verarmt, sind auch die ausscheidungshärtbaren rostfreien Stähle in ihrer Anwendung auf Korrosionsbeanspruchungen mit gleichmäßigem Flächenabtrag beschränkt, sind z. B. nicht als Werkstoff für Gegenstände brauchbar, die in chloridhaltige Medien eingesetzt werden, wo sie durch Lochfraßkorrosion gefährdet sind (siehe dazu o.g. DE-Fachbuch "Werkstoffkunde...", Seiten 176–182).

Sowohl bei den vergütbaren als auch bei den ausscheidungshärtbaren rostfreien Stählen ist zur Steigerung der Warmfestigkeitswerte ein Zusatz bis zu 1 Gew.-% Vanadin möglich, um die festigkeitssteigernde Wirkung von sekundär ausgeschiedenen Vanadinkarbid auszunutzen.

Wie ausgeführt, sind sowohl die vergütbaren als auch die ausscheidungshärtbaren rostfreien Chromstähle nicht für Anwendungsfälle mit hoher korrosiver Beanspruchung geeignet. Für solche Anwendungsfälle muß daher auf sehr teure mit hohem Nickel-, Kobalt- und Molybdängelhalten legierte vollaustenitische korrosionsbeständige Stähle zurückgegriffen werden.

Mit solchen nicht im Gefüge umwandelbaren austenitischen Stählen sind jedoch nur durch eine Kaltverformung mit hohen Umformgraden sehr hohe Festigkeitswerte bis 2000 MPa erzielbar. Da eine solche festigkeitssteigernde Kaltverformung normalerweise vor der Verarbeitung der Stähle zum Endprodukt erfolgen muß, ist eine Kaltverfestigung auf Blech- bzw. Flacherzeugnisse und verhältnismäßig kleine Stab- und Drahtquerschnitte beschränkt, im Gegensatz zu den vergütbaren martensitischen bzw. ausscheidungshärtbaren Stählen, die im weichgeglühten Zustand in allen Querschnittsformen bearbeitet werden können und erst danach durch eine Vergütungs- bzw. Aushärtungsbehandlung ihre Gebrauchseigenschaften, insbesondere hohe Festigkeitswerte erhalten.

Allerdings lassen sich auch dickere Querschnitte durch eine sogenannte "Warm-Kalt-Verfestigung", d. h. durch eine Warmverformung bei vergleichsweise niedrigen Umformtemperaturen unterhalb der Rekristallisationstemperatur, etwa um 800°C, auf höhere Festigkeiten behandeln. Die dabei erzielbaren Festigkeitswerte sind jedoch auf höchstens 1200 MPa (gemessen bei Raumtemperatur) beschränkt.

Der Einsatz kaltverfestigter austenitischer Stähle ist darüber hinaus auf Temperaturen bis 300°C beschränkt, da bei höheren Temperaturen durch einsetzende Rekristallisations- und Erholungsvorgänge die Wirkung der

Kaltverformung aufgehoben wird.

Neuere Forderungen der Anlagenbauer nach warmfesten Gegenständen, insbesondere solchen mit größeren Querschnitten, wie Wellen, Turbinenschaufeln, Spindeln, Zahnräder, Bolzen, Schrauben und dergleichen sowie Spritzgußformen und Werkzeuge für die Kunststoff- und Metallbearbeitung mit hoher Festigkeit bei Raumtemperatur ( $> 1800$  MPa), hoher Warmfestigkeit (für z. B.  $T = 500^{\circ}\text{C}$  Zugfestigkeiten von mindestens  $1000$  MPa) in Verbindung mit hohem Korrosionswiderstand, insbesondere gegenüber Schwefelsäure, Salzsäure und chloridhaltigen Lösungen, sind mit heute bekannten Stählen nicht erfüllbar.

Von der Anmelderin ist ein aufgestickter hochfester auf martensitisches Gefüge vergütbarer Stahl auf der Basis  $0,1$  bis  $0,8$  Gew.-% Kohlenstoff,  $10$  bis  $20$  Gew.-% Chrom,  $0,5$  bis  $4$  Gew.-% Molybdän sowie  $0,2$  bis  $0,7$  Gew.-% Stickstoff entwickelt worden entsprechend der DE-PS 39 01 470, der Zugfestigkeitswerte  $> 1800$  MPa bei Streckgrenzenwerten  $> 1300$  MPa (gemessen bei Raumtemperatur) aufweist und eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit, so Beständigkeit gegen Schwefelsäure und Salzsäure aufweist. Seine Warmfestigkeitswerte erreichen jedoch nicht die eingangs genannten Vorgaben der Anlagenbauer. Die Warmfestigkeit beträgt (gemessen bei z. B.  $500^{\circ}\text{C}$ ) nur  $800$  bis  $900$  MPa.

Dieser Stahl wird daher nur als korrosionsbeständiger Werkstoff für sogenannte Kaltarbeitswerkzeuge verwendet, die bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen zur Formgebung von Werkstücken eingesetzt werden.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es Aufgabe der Erfindung, einen vergütbaren martensitischen Chrom-Stahl zu schaffen, der hohe Zugfestigkeit bei Raumtemperatur ( $> 1800$  MPa) mit hoher Warmfestigkeit ( $> 1000$  MPa bei  $500^{\circ}\text{C}$ ) und ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit, insbesondere in sauren und/oder chloridhaltigen Medien, verbindet. Darüber hinaus sollte dieser Stahl auch die für gewisse Anwendungsfälle nötige Verschleißbeständigkeit bei einer Härte größer  $40$  HRC (Rockwell) aufweisen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch einen martensitischen Chromstahl der folgenden Zusammensetzung (alle Angaben in Gew.-%):

|                     |               |
|---------------------|---------------|
| Kohlenstoff         | 0,005 — 0,50% |
| Silizium            | 0,20 — 2,0%   |
| Mangan              | max. 1,0%     |
| Phosphor            | max. 0,025%   |
| Schwefel            | max. 0,025%   |
| Chrom               | 14,0 — 18,0%  |
| Molybdän            | 0,5 — 3,0%    |
| Wolfram             | 0,5 — 3,0%    |
| Nickel              | 0,3 — 2,0%    |
| Stickstoff          | 0,20 — 1,0%   |
| Vanadin             | 0,2 — 1,0%    |
| Niob und/oder Titan | max. 0,5%     |
| Bor                 | max. 0,01%    |

Rest Eisen und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform sind dabei folgende Legierungsverhältnisse vorgesehen:

Kohlenstoff : Stickstoff =  $0,4$  bis  $0,8$

(Kohlenstoff + Stickstoff) : Vanadin =  $1,5$  bis  $2,5$ .

Zur Verwendung des erfindungsgemäßen Stahls für Gegenstände, die bei Raumtemperatur eine Festigkeit von mindestens  $1800$  MPa und bei einer Temperatur von  $500^{\circ}\text{C}$  eine Warmfestigkeit von mindestens  $1000$  MPa aufweisen müssen, wird der Stahl nach einer Warmformgebung zunächst an Luft abgekühlt, anschließend auf Härtetemperaturen von  $950$  bis  $1200^{\circ}\text{C}$  erwärmt (= austenitisiert), dann beschleunigt auf Temperaturen unterhalb der Martensitbildungstemperatur abgekühlt (z. B. durch Abschrecken in Öl bzw. Wasser) und anschließend nach einer Anlaßbehandlung bei  $500$  bis  $650^{\circ}\text{C}$  an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt.

Der erfindungsgemäße Stahl hat neben einer guten Korrosionsbeständigkeit, bezogen auf den Einsatz in sauren und/oder chloridhaltigen Medien, bedingt durch Chrom-Gehalte von  $14$  bis  $18$  Gew.-%, Molybdängehalte von  $0,5$  bis  $3,0$  Gew.-% sowie Wolframingehalte von  $0,5$  bis  $3,0$  Gew.-% gute Festigkeitseigenschaften, insbesondere bei Temperaturen bis  $500^{\circ}\text{C}$ , durch die analysengemäß vorgesehenen Gehalte an Kohlenstoff, Stickstoff und Vanadin: Dabei wirkt sich das abgestimmte Verhältnis des Kohlenstoffgehaltes zum Stickstoffgehalt einerseits und andererseits das Verhältnis der Summe der Kohlenstoff- und Stickstoffgehalte zum Vanadiningehalt in den vorgegebenen Grenzen besonders günstig aus. Diese abgestimmten Verhältnisse sind auch die Ursache dafür, daß der erfindungsgemäße Stahl neben den bereits genannten Eigenschaften auch gute Eigenschaften in bezug auf die Verschleißbeständigkeit aufweist.

Beim Härten des erfindungsgemäßen Stahls durch Abschrecken von der Austenitisierungstemperatur entsteht ein martensitisches Grundgefüge. In diesem martensitischen Gefüge sind gleichmäßig verteilt primär grobe Ausscheidungen von vanadin- und niobreichen Karbonitriden ausgeschieden. Diese Karbonitride wirken sich nicht nur günstig auf die erhöhte Festigkeit aus, sondern bedingen wegen ihrer gegenüber dem martensitischen Grundgefüge erhöhten Härte auch eine Erhöhung des Verschleißwiderstandes.

Bei der der Härtung nachfolgenden Anlaßbehandlung scheiden sich in der martensitischen Matrix fein verteilt sekundär Chrom/Vanadin-Nitride bzw. Karbonitride aus, die gegenüber den Ausscheidungen von Karbiden bei den eingangs genannten warmfesten Chromstählen eine weit höhere thermische Stabilität aufweisen. Sie schei-



den sich teilkohärent zum Matrixgitter aus, verfestigen damit den Grundwerkstoff und bieten aufgrund einer gegenüber Karbiden geringeren Wachstumsgeschwindigkeit bei thermischer Beanspruchung einen höheren Widerstand gegen Versetzungsbewegungen (Kriechen) und führen somit zu einer höheren Warmfestigkeit des erfindungsgemäßen Stahls gegenüber den konventionellen warmfesten Stählen.

Der Widerstand gegen Versetzungsbewegungen und damit die Warmfestigkeit kann durch Zugabe von Niob und/oder Titan in Gehalten bis 0,5 Gew.-% noch zusätzlich durch Einlagerung von Niob bzw. Titan in die Chrom/Vanadin-Nitride bzw. Karbonitride gesteigert werden. Bor in Mengen bis 0,01 Gew.-% unterstützt diesen Effekt.

Im Gegensatz zu der sekundären Ausscheidung von Chromkarbiden bei den konventionellen warmfesten Stählen wird bei der Ausscheidung von sekundären Chromnitriden beim erfindungsgemäßen Stahl die Korrosionsbeständigkeit kaum beeinträchtigt. Die in dem erfindungsgemäß mit Stickstoff legierten Stahl sekundär ausgeschiedenen Chromnitride binden gegenüber Chromkarbiden deutlich weniger Chrom ab. So bestehen die im erfindungsgemäßen stickstofflegierten Stahl beobachteten Nitrid-Hartphasen vom Typ CrN aus etwa 80% Chrom, Karbid-Hartphasen z. B. vom Typ Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, wie sie in über Karbidausscheidungen härtenden warmfesten Stählen beobachtet werden, aus ca. 95% Chrom.

Die Gehalte an Silizium und Mangan dienen Desoxidationszwecken bei der Erschmelzung und liegen im für Cr-legierte Stähle üblichen Rahmen.

Nickel in den angegebenen Gehalten von 0,3–2,0 Gew.-% dient der Verbesserung der Durchhärbarkeit, insbesondere bei dickerem Querschnitt der aus dem erfindungsgemäßen Stahl hergestellten Gegenständen.

Der erfindungsgemäße Stahl schafft erstmals die Möglichkeit, sehr hohe Festigkeiten im Bereich des sogenannten Sekundärhärtemaximums (d. h. nach einer auf ein Härten folgenden Anlaßbehandlung) einzustellen, ohne daß der angelassene Stahl wesentlich an Korrosionswiderstand verliert. Er erfüllt damit alle Anforderungen nach hoher Festigkeit (> 1800 MPa) in Verbindung mit einer hohen Warmfestigkeit (bei T = 500°C Zugfestigkeiten > 1000 MPa). Er ist darüber hinaus äußerst korrosionsbeständig und erfüllt auch mit Bezug auf die Verschleißfestigkeit die an derartige Stähle gestellten Anforderungen.

Das vorstehend genannte Eigenschaftsprofil des erfindungsgemäßen Stahls kann gezielt variiert werden. Wird eine besonders hohe Korrosionsbeständigkeit gefordert, z. B. in chloridhaltigen Medien, wird der Kohlenstoffgehalt auf einen geringeren Wert eingestellt. Kommt es mehr auf höchste Festigkeit und einen hohen Verschleißwiderstand an, kann der Kohlenstoffgehalt im oberen Bereich bis 0,5 Gew.-% liegen.

Im folgenden wird der erfindungsgemäße Stahl anhand von Beispielen, in denen das Eigenschaftsprofil des erfindungsgemäßen Stahls dem Eigenschaftsprofil von konventionellen warmfesten Stählen gegenübergestellt ist, näher erläutert:

Verglichen werden zwei erfindungsgemäße Stähle A und B mit dem bekannten Stahl X 45 CrMoV 15 (C) sowie dem Kaltarbeitsstahl 12 30 CrMo 15 (D; Analyse entsprechend DE-PS 39 01 470).

In Tabelle 1 sind die chemischen Zusammensetzungen der Stähle A bis D aufgelistet.

Tabelle 1

|                                 | <u>Stahl A</u> | <u>Stahl B</u> | <u>Stahl C</u> | <u>Stahl D</u> |
|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| <u>Legierungselement/Gew.-%</u> | <u>%</u>       | <u>%</u>       | <u>%</u>       | <u>%</u>       |
| Kohlenstoff                     | 0,23           | 0,16           | 0,47           | 0,12           |
| Silizium                        | 0,53           | 0,59           | 0,42           | 0,80           |
| Mangan                          | 0,48           | 0,52           | 0,43           | 0,35           |
| Phosphor                        | 0,011          | 0,008          | 0,008          | 0,013          |
| Schwefel                        | 0,019          | 0,021          | 0,025          | 0,018          |
| Chrom                           | 14,8           | 15,2           | 14,8           | 14,7           |
| Molybdän                        | 1,0            | 1,14           | 0,50           | 0,95           |
| Wolfram                         | 1,3            | 1,5            | —              | —              |
| Nickel                          | 0,31           | 0,57           | —              | 0,12           |
| Stickstoff                      | 0,30           | 0,38           | —              | 0,30           |
| Vanadin                         | 0,32           | 0,23           | 0,15           | 0,02           |
| Niob                            | 0,11           | —              | —              | —              |

Fig. 1 zeigt zur Kennzeichnung des Korrosionswiderstandes Stromdichte-Potentialkurven der miteinander verglichenen Stähle A bis D in verdünnter Schwefelsäure (1 – n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 23°C) als Elektrolyt. Alle Stähle sind nach einer Härtung bei 1050°C bei einer Temperatur von 600°C angelassen worden. Als Maß für die "Passivität", d. h. der Korrosionsbeständigkeit, ist der Potentialbereich mit der jeweils niedrigsten Stromdichte anzusehen. Die Stromdichten selbst geben einen Anhaltswert für die Geschwindigkeit des Korrosionsvorganges (siehe dazu auch DE-Fachbuch "Handbuch der Sonderstahlkunde", Band 1, S. 745–749, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf 1956). Im vorliegenden Fall weisen die Stromdichte-Potentialkurven aus, daß die erfindungsgemäßen Stähle A und B erweiterte Passivbereiche bei wesentlich geringeren Stromdichten gegenüber dem bekannten Stahl C aufweisen. Bezogen auf den stickstofflegierten Kaltarbeitsstahl D ist der Korrosionswiderstand der Legierungen vergleichbar.

In Fig. 2 sind die Zugfestigkeiten der Stähle A, C und D bei Prüftemperaturen von Raumtemperatur, 500 und 600°C dargestellt. Durch die in Stahl A ausgeschiedenen feinen, gleichmäßig verteilten vanadin- bzw. vanadin-

und niobhaltigen Nitride ist dessen Warmfestigkeit bei höheren Temperaturen deutlich höher als die des konventionellen Stahls C und auch des stickstofflegierten Kaltarbeitsstahles D. Die Härte des Stahls A betrug 51 HRC (Rockwell), die der Vergleichsstähle C und D 50 HRC. Die Härtewerte sind nicht in Fig. 2 eingetragen.

In Fig. 3 sind Verschleißwiderstände der Stähle A, C und D gegenüber verschiedenen Mineralien dargestellt. Ermittelt wurden diese Werte nach dem Stift-Scheibe-Versuch, wobei Proben mit definierter Belastung rotierend und überdeckungsfrei über Schleifpapiere (Flint,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC) mit verschiedenen Körnungen (80, 220) geführt werden. Der Verschleißwiderstand ergibt sich aus dem Produkt von Werkstoffdicke, Verschleißweg und Berührungsfläche dividiert durch den gemessenen Gewichtsverlust.

Der abrasive Verschleißwiderstand des Stahls A ist mit dem des bekannten Stahls C vergleichbar, jedoch höher als der des stickstofflegierten Kaltarbeitsstahles D.

Aufgrund des vorstehend ausgewiesenen Eigenschaftsprofils ist der erfindungsgemäße Stahl ein bevorzugter Werkstoff zur Herstellung von Gegenständen, die eine Festigkeit bei Raumtemperatur von mindestens 1800 MPa bei hoher Warmfestigkeit (für z. B. T = 500°C Zugfestigkeit größer 1000 MPa) aufweisen müssen, wobei gleichzeitig ein hoher Korrosionswiderstand, insbesondere gegen Schwefelsäure, Salzsäure und chloridhaltige Lösungen gefordert ist.

In Betracht kommen insbesondere Gegenstände mit größeren Querschnitten, wie Wellen, Turbinenschaufeln, Spindeln, Zahnräder, Bolzen, Schrauben und dergleichen, bestimmt zum Einsatz in Wärmekraftwerken, Gasturbinen und Flugtriebwerken, Chemieanlagen sowie Industrieöfen.

Der erfindungsgemäße Stahl ist außerdem ein bevorzugter Werkstoff zur Herstellung von Spritzgußformen für Leichtmetalle oder deren Legierungen.

Er eignet sich ferner als Werkstoff zur Herstellung von Werkzeugen, wie Stanzmatrizen, für die Verarbeitung von Kunststoffen und Metallen.

#### Patentansprüche

1. Warmfester, korrosionsbeständiger martensitischer Chrom-Stahl, bestehend aus (Angaben in Gew.-%):

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| Kohlenstoff         | 0,005—0,50% |
| Silizium            | 0,20—2,0%   |
| Mangan              | max. 1,0%   |
| Phosphor            | max. 0,025% |
| Schwefel            | max. 0,025% |
| Chrom               | 14,0—18,0%  |
| Molybdän            | 0,5—3,0%    |
| Wolfram             | 0,5—3,0%    |
| Nickel              | 0,3—2,0%    |
| Stickstoff          | 0,20—1,0%   |
| Vanadin             | 0,2—1,0%    |
| Niob und/oder Titan | max. 0,5%   |
| Bor                 | max. 0,01%  |

Rest Eisen und übliche erschmelzungsbedingte Verunreinigungen.

2. Martensitischer Chrom-Stahl nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die folgenden Legierungsverhältnisse vorgesehen sind:

Kohlenstoff : Stickstoff = 0,4 bis 0,8

(Kohlenstoff + Stickstoff) : Vanadin = 1,5 bis 2,5.

3. Verwendung eines martensitischen Chrom-Stahles nach einem der Ansprüche 1 oder 2 für Gegenstände, die bei Raumtemperatur eine Festigkeit von mindestens 1800 MPa und bei einer Temperatur von 500°C eine Warmfestigkeit von mindestens 1000 MPa aufweisen müssen, mit der Maßgabe, daß der Stahl nach einer Warmformgebung zunächst an Luft abgekühlt, anschließend auf Härtetemperaturen von 950 bis 1200°C erwärmt, dann beschleunigt auf Temperaturen unterhalb der Martensitbildungstemperatur abgekühlt (durch Abschrecken in Öl bzw. Wasser) und anschließend nach einer Anlaßbehandlung bei 500 bis 650°C an Luft auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

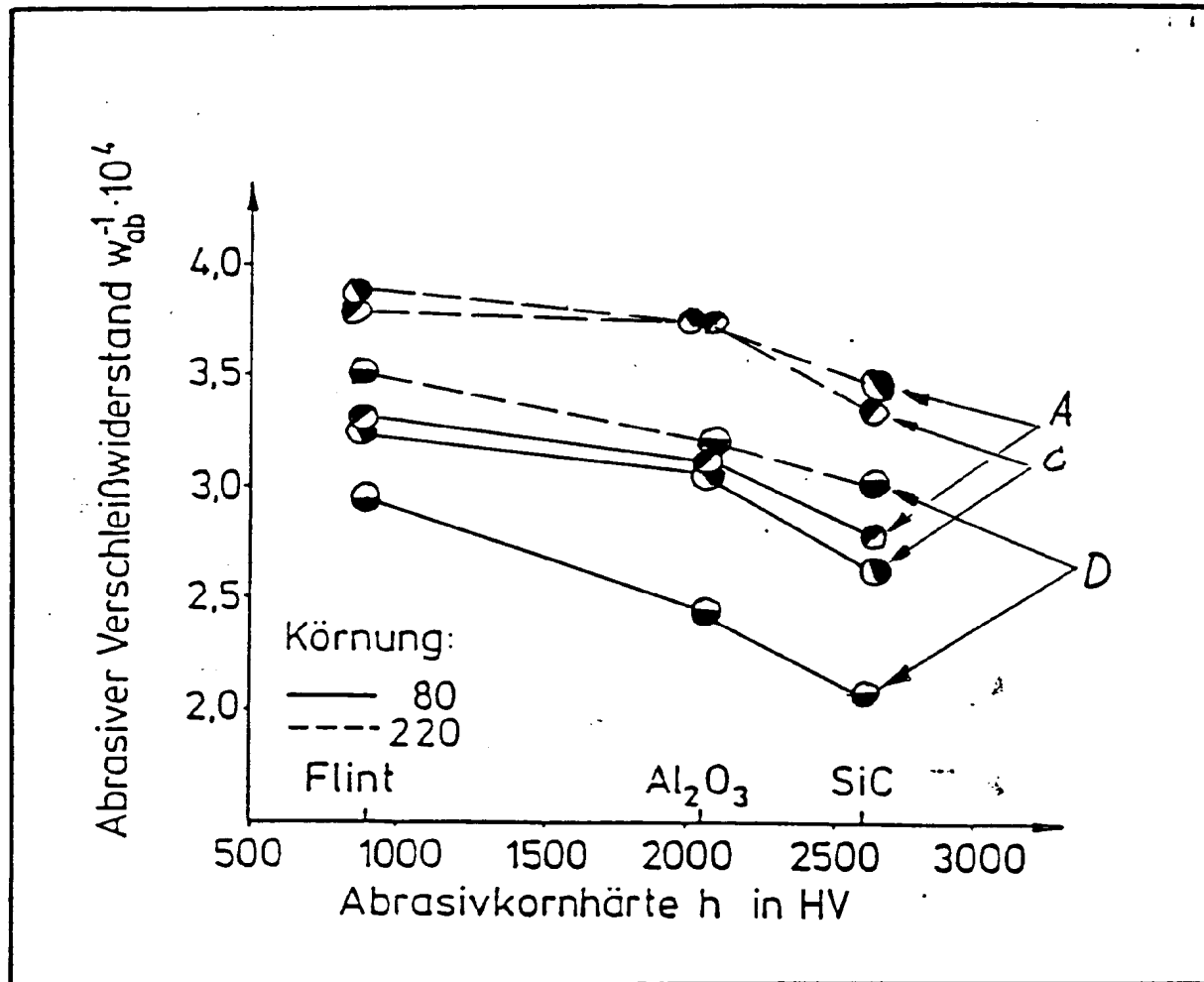
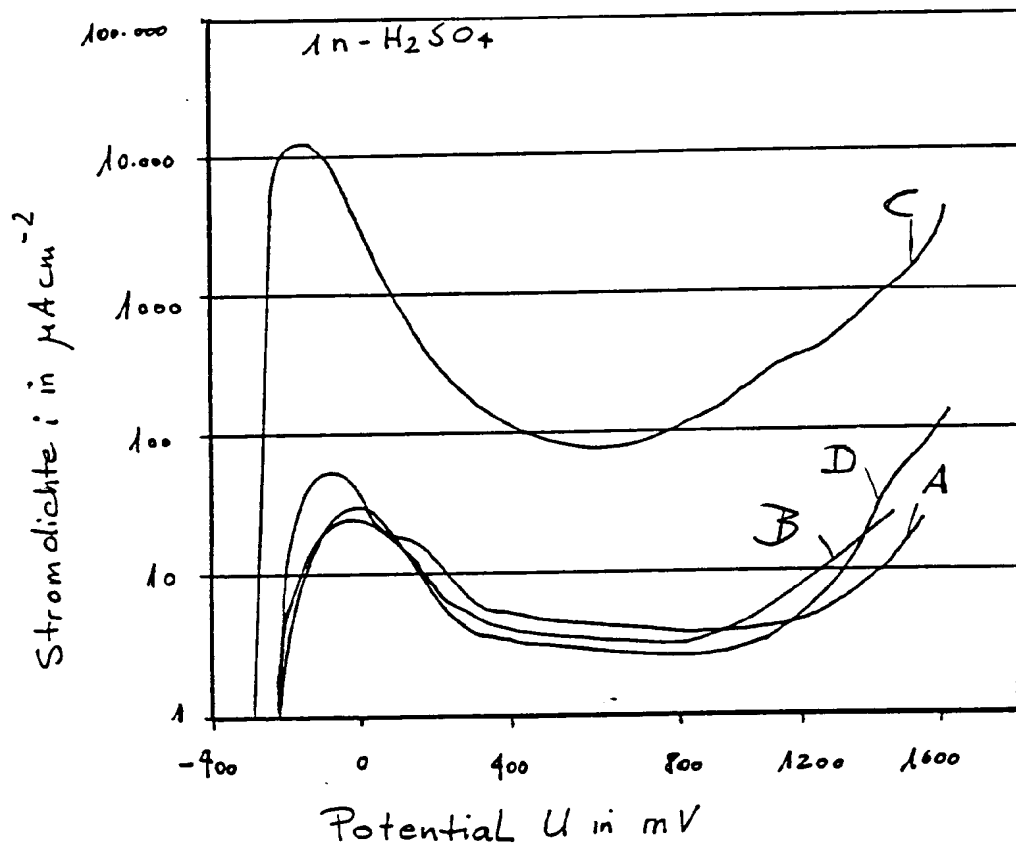


Fig. 3

\*

Fig. 1

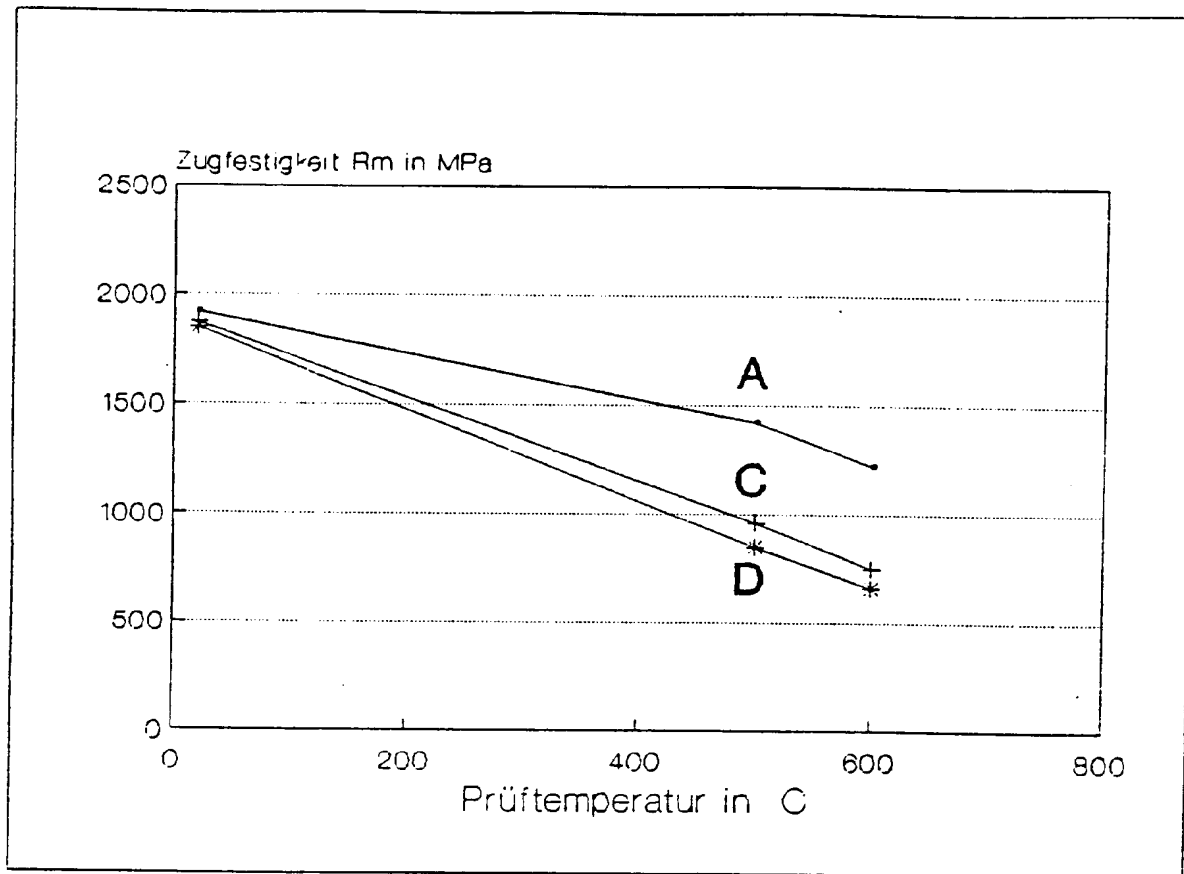


Fig. 2